

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-293238

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)12月19日
G 03 C 1/71	3 2 1	7267-2H	
1/00	3 0 4	7267-2H	
1/71	3 3 1	7267-2H	
G 03 F 7/00		7124-2H	
H 01 L 21/30		Z-7376-5F	
21/302		H-8223-5F	
// G 02 B 5/20	1 0 1	7529-2H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 有機膜パターン形成方法

⑯ 特 願 昭61-136509

⑰ 出 願 昭61(1986)6月12日

⑱ 発 明 者 岩 本 則 子 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

2 ページ

## 明 細 書

## 1、発明の名称

有機膜パターン形成方法

## 2、特許請求の範囲

(1) 所定の基板上有機膜を形成する工程、前記有機膜が溶解しない溶媒を用いた有機高分子樹脂膜を塗布する工程、前記有機高分子樹脂膜上に有機酸化ケイ素化合物溶液を塗布し熱処理して有機酸化ケイ素化合物膜を形成する工程、前記有機酸化ケイ素化合物膜内の有機成分を脱離させ膜を重合させるに十分なエネルギーを有する電磁波を有機酸化ケイ素化合物膜の選択的に照射し、現像によりパターンを形成する工程、前記有機酸化ケイ素化合物パターンをマスクとして酸素プラズマエッチングすることにより前記有機高分子樹脂膜および前記有機膜をエッチングする工程、前記有機膜が溶解せず前記有機高分子樹脂膜が溶解する溶媒を用いて前記有機高分子膜を溶解し前記有機酸化ケイ素膜を同時に除去する工程とを備えてなる有機膜パターン形成方法。

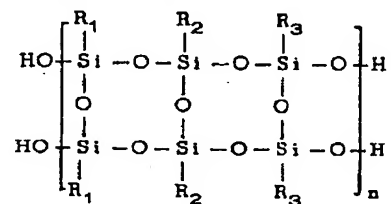
(2) 有機膜として熱硬化性ポリイミド膜または可

溶性ポリイミド膜またはレジスト膜を用いる特許請求の範囲第1項記載の有機膜パターン形成方法。

(3) 有機高分子樹脂として水溶性高分子樹脂を用いる特許請求の範囲第1項記載の有機膜パターン形成方法。

(4) 有機高分子樹脂としてブランまたはポリビニルアルコールまたはポリビニルピロリドンを用いる特許請求の範囲第1項記載の有機膜のパターン形成方法。

(5) 有機酸化ケイ素化合物として下記の化学式



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: -CH<sub>3</sub>基, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基,  
 -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基, -OCH<sub>3</sub>基,  
 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基, -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基,

2 ≤ n ≤ 15 整数

で表わされる化合物を用いる特許請求の範囲第1

項記載の有機膜パターン形成方法。

(4) 有機酸化ケイ素化合物膜に照射する有機成分を脱離させ膜を重合させる十分なエネルギーを有する電磁波として、電子線またはエキシマレーザーを用いる特許請求の範囲第1項記載の有機膜パターン形成方法。

### 3、発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明はポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、レジスト、ポリアセチレン樹脂、脂肪酸膜、LB(ラングミュア・プロジェクト)膜などの有機膜パターン形成方法に関するものである。

#### 従来の技術

従来の技術について熱硬化型ポリイミド膜を例に挙げ説明する。現在ポリイミド膜は半導体集積回路装置をはじめとして多くの電子部品において絶縁膜として用いられている。従来の熱硬化式型ポリイミド膜のパターン形成方法は基板上にポリイミド中間体であるポリアミック酸を塗布し低温で処理して半硬化状態とする。前記半硬化ポリイ

ミド膜上にフォトリソスト膜を形成し、通常のホトリソ工程を経てレジストパターンを形成する。前記レジストパターンをマスクとしてヒドラジン、エチレンジアミン等のアルカリ溶液を用いて半硬化ポリイミド膜をウェットエッチングする。その後熱処理により完全硬化したポリイミドパターンを形成する。

上記方法ではエッチングの際フォトリソストマスクも同時にエッチングされ半硬化ポリイミド膜のサイドエッチングが加速される。

そこで、 $CF_4/O_2$  ガスを用いてプラズマ中で半硬化ポリイミド膜をドライエッチングする方法が特開昭57-85828号に提案されている。この方法においてもエッチングマスクとしてレジスト膜を用いており、レジスト膜とポリイミド膜のエッチングレイト比を大きくするため半硬化ポリイミド膜状態でエッチングを行なっている。しかし、半硬化状態においてでさえレジスト膜とポリイミド膜とのエッチングレイト比は2〜2.5程度しかなく、微細パターン形成は困難である。

また、上記2方法ともポリイミド膜を半硬化状態でエッチングするためポリアミック酸の膜厚、熱処理条件によってエッチングスピードが変化し、制御が困難となる。

また、他の有機膜においてもポリイミド膜の場合と同様にレジスト膜がエッチングレイト比の大きなエッチングマスクとならないため、有機膜自身に感光性、感電性などのパターン形成能力の無いものは微細加工が困難となっている。

#### 発明が解決しようとする問題点

従来ポリイミド膜をはじめとする有機膜のパターン形成には、フォトリソスト膜がマスクとして用いられていたが、非エッチング膜と同様に有機膜のため非エッチング膜のエッチング条件でエッチングされやすい。そのため、非エッチング膜の硬化度を制御したり、エッチングレイト比を上げようとしているがそれが逆にエッチング反応の制御を困難にしている。

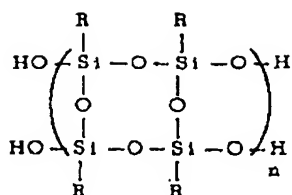
#### 問題点を解決するための手段

本発明は、有機膜のエッチングマスクとして有

機酸化ケイ素化合物膜を用い、前記有機酸化ケイ素膜に電子線、X線、レーザー光等の電磁波を照射しマスクパターンを形成した後、 $O_2$  プラズマエッチングを用いて有機膜をエッチングすることにより微細加工の容易な安定したエッチングを可能とした。またマスク除去において有機膜の剝離・溶解等の問題が発生しないように非エッチング膜とは溶解特性の異なる有機高分子樹脂をマスクと非エッチング膜間に形成し、有機高分子樹脂を溶解し有機膜を溶解しない溶媒を用いてリフトオフによりマスクを除去することを特徴とする。

#### 作 用

本発明で用いた有機酸化ケイ素化合物は有機溶剤に可溶で200℃以下の低温で末端-OHの脱水縮合が生じ堅固な膜となる。製膜後の $O_2$  プラズマエッチングに対するエッチングレイトは、



の末端有機基が $-\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 基等のいずれもほぼ $90 \sim 120 \text{ \AA}/\text{nm}$ の範囲を示す。一方有機膜の中で最も堅固な膜の1つであるポリイミド膜は同一条件で $1000 \text{ \AA} \sim 1500 \text{ \AA}/\text{nm}$ のエッチングレイトを示す。以上のように有機酸化ケイ素化合物膜は有機膜の $\text{O}_2$ プラズマエッチングにおいて良好なマスクとなる。

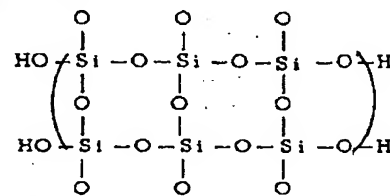
また、有機酸化ケイ素化合物は電子線やエキシマレーザー、X線に対してネガ型の感電子性、感光性特性を有し、有機酸化ケイ素化合物膜に $1 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを形成することができる。そのため非エッチング膜である有機膜に容易に微細パターンを形成することができる。

しかし、硬化膜は耐薬品性に優れ $\text{HF}$ にしか溶解しないため、エッチング後の有機酸化ケイ素膜

の除去が問題となる。そこで有機酸化ケイ素化合物膜と有機膜の間にリフトオフ膜として、有機酸化ケイ素化合物及び有機膜の溶媒と異なる溶剤を有する高分子樹脂膜（例えばプルラン、またはポリビニルピロリドン等の水溶性高分子樹脂）を形成し、エッチング後その溶剤で中間樹脂膜を溶解することにより、有機膜に影響を及ぼさずに有機酸化ケイ素化合物膜を除去する。

#### 実施例

有機膜として熱硬化型ポリイミド膜、有機酸化ケイ素化合物として



中間樹脂膜としてポリビニルピロリドンを用いた本発明の実施例について説明する。

半導体等の基板1上に熱硬化型ポリイミド樹脂2を回転塗布し、 $\text{N}_2$ 中でステップ昇温処理して

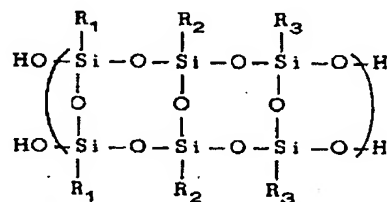
硬化させる。前記ポリイミド樹脂膜2上に水溶性高分子樹脂であるポリビニルピロリドン水溶液を塗布し、 $150^\circ\text{C}$ で熱処理して乾燥させる。次いで上記化学式を有する有機酸化ケイ素化合物の酢酸 $\alpha$ -ブチル溶液を回転塗布し空气中で $80^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 加熱して乾燥させる。

前記有機酸化ケイ素化合物膜4上に電子線を送引照射し照射部を重合させた後現像によりパターンを形成する。現像液としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸 $\alpha$ -ブチル、セロソルブアセテート、セロソルブ等が挙げられる。

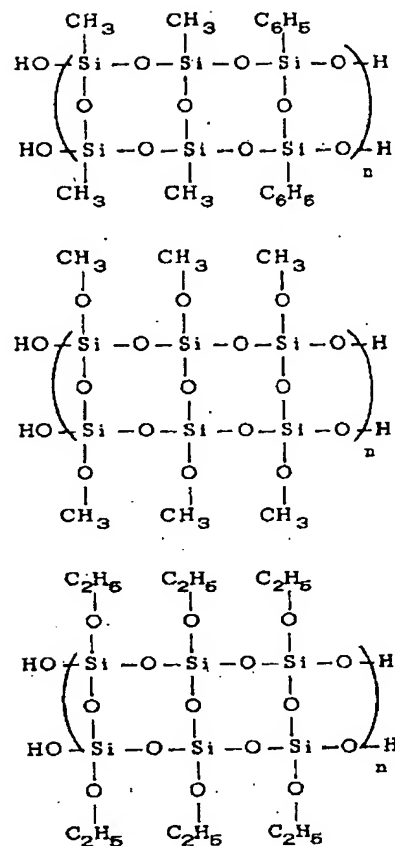
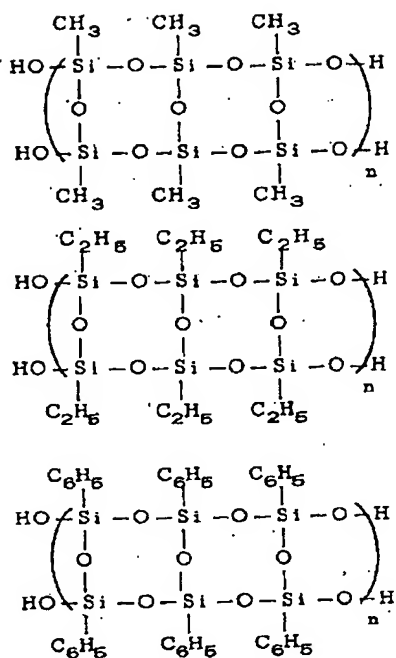
次いで $\text{O}_2$ プラズマエッチングによりレジスト膜5の除去及び中間樹脂膜3、ポリイミド膜2をドライエッチングする（第3図）。最後に純水を用いて中間樹脂膜3を溶解しマスク材料である有機酸化ケイ素化合物膜4を除去する（第4図）。

同様の方法でポリアセチレン膜、脂肪酸膜、LB膜等の種々の有機膜のドライエッチングが可

能である。また中間膜3としてはポリビニルピロリドンに限らずポリビニルアルコール、プルラン、ゼラチン、カゼイン等水溶性高分子樹脂をはじめとして有機膜をおかさない溶媒に溶解する樹脂を選択することができる。また、有機酸化ケイ素化合物としては



の末端有機基が $-\text{CH}_3$ 基、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 基、 $-\text{OCH}_3$ 基、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基、 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ 基もしくはこれらの混合からなるラダー型シロキサン樹脂が挙げられる。例えば



が挙げられる。

#### 発明の効果

本発明の有機膜パターン形成方法を用いることにより1 μm 以下の微細パターンも容易に再現性良く形成することができる。これにより、ポリイミド膜を層間絶縁膜とする半導体集積回路や、酸素固定化膜を載せているISFETバイオセンサー素子など有機膜を用いた装置、素子の高集積化を容易ならしめる。

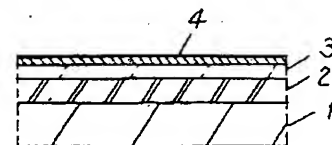
#### 4、図面の簡単な説明

第1図から第4図は本発明の一実施例のパターン形成方法を示す工程図である。

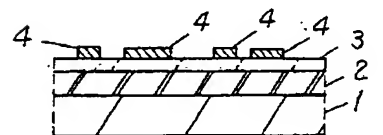
1……基板、2……ポリイミド膜、3……水溶性高分子樹脂膜、4……有機酸化ケイ素化合物。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

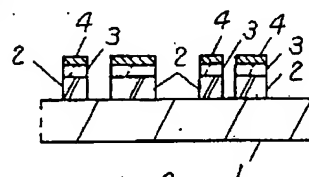
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

